

В.Т. ЯВОРСЬКИЙ, доктор техн. наук, **А.В. СРІБНА**, аспірант,
І.П. МЕРЦАЛО, канд. техн. наук, НУ „Львівська політехніка”

ОДЕРЖАННЯ АМОНІЮ ПАРАВОЛЬФРАМАТУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ ПЕРЕРОБЛЕННЯМ ПСЕВДОСПЛАВУ WC-Ni

Вивчено закономірності електрохімічної конверсії псевдосплаву WC-Ni до WO₃ на укрупненій лабораторній установці в 1М H₂SO₄. Показана ефективність одержання амонію паравольфрамату з електролітичного вольфраму (VI) оксиду, використовуючи газоподібний аміак.

Study of conformities electrochemical conversion pseudoalloys WC-Ni into WO₃ on laboratory plant in 1M H₂SO₄ solution. Efficiency of obtaining the ammonium paratungstate from electrolytic tungsten (VI) oxide, utilizing a gaseous ammonia it is show.

Вступ. Завдяки багатьом цінним властивостям вольфраму сфера його застосування досить широка, а потреби у ньому постійно зростають. Природні ресурси цього металу досить обмежені. Внаслідок цього актуальним є залучення у сферу виробництва вольфраму вторинної сировини.

Карбід вольфраму із зв'язуючими металами підгрупи заліза (Ni, Co, Fe) широко застосовують для виробництва різноманітних інструментів, електродних матеріалів, сердечників бронебійних снарядів тощо. Обсяги відпрацьованих вольфрамівмісних матеріалів значні, здебільшого їх не утилізують.

Аналіз наявних відпрацьованих вольфрамівмісних матеріалів, їх складу тощо дають підстави вважати, що значний практичний інтерес представляють сердечники бронебійних снарядів, оскільки характеризуються високим вмістом карбиду вольфраму (90 – 93 % мас.), а зв'язуючими є цінні кольорові метали – нікель і кобальт.

Серед існуючих методів одержання сполук вольфраму найбільший інтерес для перероблення сплавів системи WC-Ni(Co) представляє електрохімічний. Є всі підстави вважати, що в електролітах кислотної природи карбід вольфраму буде конвертувати у вольфрам (VI) оксид, а зв'язуючі компоненти – у сіль відповідної кислоти [1 – 2]. Саме такі технологічні засади були прийняті нами для проведення системних досліджень процесу перероблення сердечників бронебійних снарядів у електролітах кислої природи. Результати досліджень викладені в цій публікації.

Методика досліджень. Для досліджень використовували сердечники бронебійних снарядів висотою 70 мм, діаметром 18, 30 мм, виготовлених із сплаву WC-Ni, склад яких (мас. %): WC – 92,8; Ni – 7,2. Електроліз здійснювали на укрупненій лабораторній установці (рисунок).

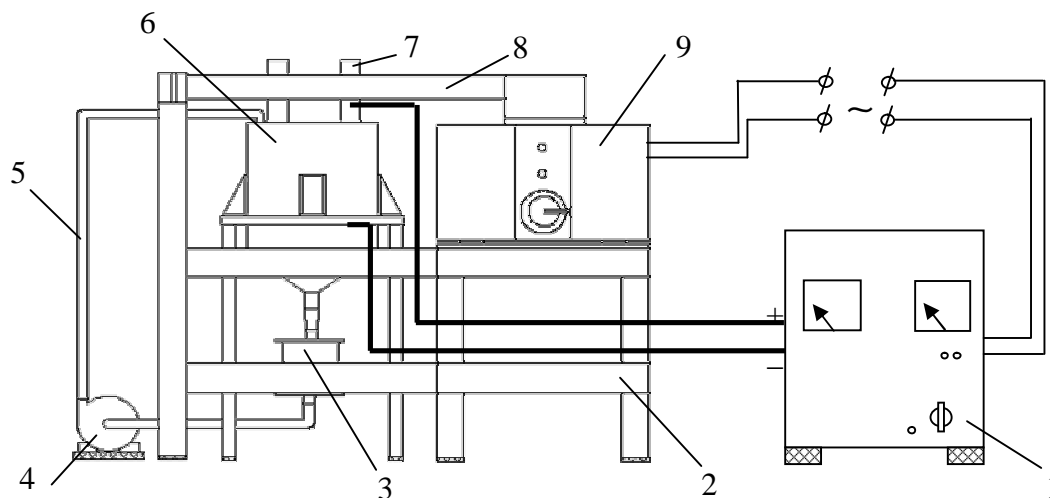


Рисунок – Схема укрупненої лабораторної установки для дослідження електрохімічного перероблення сердечників бронебійно-підкаліберних снарядів:

- 1 – джерело живлення; 2 – каркас установки; 3 – фільтр; 4 – насос
5 – трубопровід; 6 – титанова ванна (катод); 7 – титанова корзина (анод);
8 – анодні штанги; 9 – вібраційна установка.

Вихідним електролітом була 1М H_2SO_4 , робочим – система $\text{nM H}_2\text{SO}_4 + (1-\text{n})\text{M NiSO}_4$. Сердечники (анодний матеріал) поміщали у титанову корзину, яка приєднана до вібратора. Електроліз здійснювали за густин струму $7,5 \div 20 \text{ А/дм}^2$, температури 20°C , періодичного струшування анодних корзин (через кожні 5 хв тривалістю 1 хв), постійної циркуляції та фільтрації електроліту. Осад вольфраму оксиду промивали водою та переводили в амонію вольфрамат, розчиняючи аміаком у горизонтальному абсорбері з ковшоподібним диспергатором. Розчин фільтрували і нагрівали до переходу вольфраму оксидів у паравольфрамат $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Після охолодження і кристалізації за -5°C відділяли сіль, промивали холодною водою та аналізували на вміст WO_3 . Фільтрат повторно використовували для синтезу амонію вольфрамату.

Результати досліджень. Вольфраму оксиди у процесі електролізу формуються на поверхні сплаву, утворюючи напівпровідне покриття, яке блокує поверхню сердечників і призводить до гальмування конверсії. За вібрації анодних корзин оксиди відшаровуються, а фільтрації та циркуляції електро-

літу – відводяться з прианодного простору та з електролізера, що призводить до зменшення напруги. При цьому зміна значення цієї величини в часі має пульсуючий характер. Інтервал змін напруги становить $0,3 \div 1$ В. Із зростанням густини струму спостерігається лінійне збільшення напруги. Це вказує на відносно сталий опір електроліту, стабільний перебіг головних електродних процесів за різних густин струму, та доцільність використання вібрації. Загалом за збільшення густини струму на 13 А/дм^2 напруга зростає лише на 3 В, а продуктивність процесу – на $0,4 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{год}$, що вказує на доцільність ведення процесу за вищих густин струму.

Вихід за струмом перероблення анодного матеріалу знаходиться в межах $100 \div 105$ %, що зумовлено окисненням карбіду вольфраму до його нестехіометричних оксидів ($\text{WO}_{2.7-2.9}$) [2].

Синтез амонію паравольфрамату відбувається за схемою вольфраму (VI) оксид $\xrightarrow{1\text{стадія}}$ амонію вольфрамат $\xrightarrow{2\text{стадія}}$ амонію паравольфрамат. Першу стадію здійснювали у горизонтальному абсорбері з ковшоподібним диспергатором, використовуючи газоподібний аміак та суспензію вольфраму (VI) оксиду. Склад останньої забезпечував утворення концентрованого розчину амонію вольфрамату. За цієї схеми синтезується амонію паравольфрамат, склад якого відповідає формулі $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Фільтрат, утворений на стадії 2, повертали на стадію 1. Цим забезпечується повний оборот технологічних розчинів та аміаку.

Висновки. 1. Електрохімічна конверсія псевдосплаву WC-Ni до WO_3 за вібрації анодів, циркуляції та фільтрування електроліту відбувається неперервно, при високих густинах струму. **2.** Одержання амонію паравольфрамату із застосуванням горизонтального абсорбера забезпечує повний оборот технологічних розчинів та аміаку.

Список літератури: 1. Кутий О.І., Яворський В.Т., Івашиків В.Р., Козіброта Я.І. Електрохімічне перероблення сплаву WC-Ni у розчинах H_2SO_4 // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2005. – № 5. – С. 169 – 172. 2. Кунтий О.И., Ивашиков В.Р., Яворский В.Т., Зозуля Г.И. Электрохимическая переработка псевдосплавов WC-Ni в растворах серной кислоты с получением паравольфрамата аммония и сульфата никеля (II) // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, Вып. 11, – С. 1830 – 1833.

Поступила в редколлегию 09.04.08